

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169283

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

G30B 15/10

(21)Application number : 10-347423

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 07.12.1998

(72)Inventor : TAMURA MOTONORI
IKARI ATSUSHI

(54) QUARTZ CRUCIBLE FOR PULLING SILICON SINGLE CRYSTAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To uniformly produce a crystal phase on the surface on the inside of a crucible in a short time and make the crystal phase durable for long-term use by converting a region of a specific depth from the surface on the inside of the crucible into a phase having crystalline particles of silica and an amorphous substance in the interstices among the crystal particles of the silica.

SOLUTION: Crystalline particles of silica are distributed in a region of 0.01-1 mm depth from the surface on the inside of a quartz glass crucible. The volume of the crystalline particles of the silica within the range is 5-90%. When the volume is <5%, effects are not obtained due to a low density of produced nuclei. When the volume is >90%, effects are not changed but the crystalline particles are readily separated. The reason why the region of 0.1-1 mm depth is set is that the thickness of a single crystal produced on the surface on the inside of the quartz glass crucible for pulling the silicon single crystal is usually 0.1-1 mm and attention may thereby be paid to the production of the nuclei and growth within the range. The interstices among the crystalline particles of the silica are preferably filled with an amorphous substance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-169283
(P2000-169283A)

(43) 公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51) Int.Cl.⁷
C 3 0 B 15/10

識別記号

F I
C 3 0 B 15/10

テーマコード(参考)
4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-347423

(22) 出願日 平成10年12月7日(1998.12.7)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 田村 元紀

神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 新
日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 碓 敦

神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 新
日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EG02 PD01

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶引き上げ用石英ルツボ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 石英ガラスルツボ内側表面に結晶相を短時間で均一に生成させ、長時間の使用に耐える石英ガラスルツボを提供することを目的とする。

【解決手段】 石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面において、表面から深さ0.01~1mmの領域が、5~90体積%のシリカの結晶質粒子と、該シリカの結晶質粒子間に少なくとも非晶質相を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面において、表面から深さ0.01mm～1mmの領域が、5～90体積%のシリカの結晶質粒子と、該シリカの結晶質粒子間に少なくとも非晶質相を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボ。

【請求項2】 前記シリカの結晶質粒子が、50～54重量%の酸素を含有するクリストパライトである請求項1記載のシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボ。

【請求項3】 前記シリカの結晶質粒子の最大粒径が、0.5mm以下である請求項1または2に記載のシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボ。

【請求項4】 シリカの結晶質粒子と金属アルコキンドを含む溶液との混合液を石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面に塗布し、これを乾燥後焼成することを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボの製造方法。

【請求項5】 石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面を800～1700℃に加熱し、該ルツボ内側表面を溶融させず軟化させた状態で、シリカの結晶質粒子をルツボ内側表面に押し付け、該ルツボ内面にシリカの結晶質粒子を埋め込み付着させることを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チョクラルスキー法（以下CZ法と称す）によるシリコン単結晶引き上げに用いる石英ガラスルツボおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、シリコン単結晶の製造には、いわゆるCZ法と呼ばれる単結晶引き上げ方法が広く工業的に採用されている。この方法は、多結晶シリコンを容器内で加熱溶融させ、この溶融浴内に種結晶の端部を漬けて回転させながら引き上げるもので、種結晶上に同一の結晶方位を持つ単結晶が成長する。この単結晶の引き上げ容器には、石英ガラスルツボが一般的に使用されている。多結晶シリコンを入れた石英ガラスルツボはシリコンの融点（約1414℃）以上に長時間加熱され、シリコン融液に曝されるため、ルツボの内側表面は高温下で溶融シリコンと徐々に化学反応を起こす。その結果、長時間ルツボを使用した場合に溶損や失透（結晶化）が生じ、シリコン単結晶の製造に重大な影響を及ぼすことになる。特に、石英ガラスルツボに不純物が多量に混入していると、これがシリコン融液に取り込まれシリコン単結晶の不純物汚染の原因になったり、不純物が石英ガラスの結晶化を促進して失透による石英ガラスルツボの特性劣化を招く。このため、石英ガラスルツボは高純度の

石英粉を原料として製造されている。このルツボ用石英粉として、現在主に天然石英粉が用いられているが、天然石英以上の純度の得られる合成石英粉も用いられており、不純物の混入には細心の注意が払われている。

【0003】 近年、シリコンウエーハの大口径化に伴い、単結晶引き上げ用石英ガラスルツボの口径も大型化し、その口径は18インチ（457.2mm）から22～24インチ（558.8～609.6mm）となり、さらに大口径のルツボも要望されている。ところで、この石英ルツボ内側表面は融液を保持すると共に、ルツボの外側に設置されているカーボンヒータからの熱をシリコン融液に伝達する機能を有している。石英ルツボの大口径化に伴い、溶解するシリコン量も増え、ルツボ内壁へのヒータからの熱負荷が大きくなる。さらに、多量の融液を保持して単結晶引き上げを行うため、融液とルツボ内側表面との接触時間が長くなっている。このため、不純物混入を抑制した石英ルツボであっても、ルツボ内側表面から融液への溶損量が増え、ルツボ表面の石英ガラスの結晶化が促進され、ルツボ内側表面に斑点状の石英ガラスの結晶相（クリストパライト相あるいはトリディマイト相）が形成、成長し易くなる。石英ガラスの結晶相の生成場所は、必ずしも一定ではなく、特定箇所に集中したり、不均一な場合が多くみられる。シリコン融液への溶解速度は、結晶化していない石英ガラスのほうが、石英ガラスの結晶相より速く、長時間シリコン融液と接触した石英ガラスルツボ内側表面は不均一な溶解が進み、表面粗度が大きくなる。石英ガラスルツボの内部には気泡があり、これが石英ガラスの溶解が進むことでシリコン融液中に解放されて、ルツボ表面粗度を大きくする場合もある。このようにして表面の凹凸が局部的に大きくなった部分は、ルツボ表面から離脱し易く、離脱した切片は融液に浮遊する。これが、引き上げられる単結晶に付着し、多結晶化等の重大な品質欠陥を引き起こし、シリコン単結晶の生産性を大きく阻害していた。すなわち、大口径石英ルツボの長期使用は困難となり、シリコン単結晶製造コストの上昇を招いていた。

【0004】 こうした問題を解決するため、石英ガラス中のOH濃度やアルカリ濃度を下げて高純化し、結晶化しにくくする方法が特開平3-208880号公報、特開平8-133719号公報、特開平5-301731号公報等で提案されている。しかしながら、石英ガラスルツボの不純物含有量を減らしても、シリコンの融点以上で長時間使用されるため、石英ガラスの結晶化は若干抑制されるが、結晶化そのものは部分的に起こり、不均一な結晶化と溶解による石英ガラス内側表面の荒れは避けられなかった。

【0005】 逆に、石英ガラスルツボ内側表面にマグネシウム、ストロンチウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム等の2a族元素または3b族元素を塗布または固溶し、石英ガラスの結晶相を形成しやすくする方法が

特開平8-2932号公報、特開平9-110590号公報等で提案されている。しかしながら、石英ガラスの結晶化温度を下げる、あるいは、結晶成長速度を上げるのが主たる効果であり、石英ガラスの内側表面がたとえば清浄度が悪く結晶成長の核となるべきものが多数存在する場合には、結晶相をガラス表面に生成させるのに効果が期待できるが、洗浄がいきとどいて核となるべきものが少ない場合には、結晶化促進効果はあまり期待できない。さらに、通常、塗布膜と石英ガラス表面の付着力は弱く、溶解すべきシリコンをセットする時に塗布膜が剥離しやすいという点や塗布膜の厚さや分布の制御が難しい点、工業的に実用化するには作業工程が多くコスト増を招く等の欠点があった。

【0006】ルツボ内側表面での石英ガラスの結晶相の生成、成長を本質的に制御し、結晶層を一定にしかも均一に生成させるのにさらなる改善が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の石英ガラスルツボにおける上記の問題点を解決して、石英ガラスルツボ内側表面に結晶相を短時間で均一に生成させ、長時間の使用に耐える石英ガラスルツボを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、研究実験を重ね鋭意検討を加えた結果、石英ガラスの結晶相の核生成密度を著しく上げることで一時期に石英ガラス表面にシリカの結晶相を均一に生成させ、これによりシリコン融液と長時間接触しても平滑なルツボ表面が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

【0009】本発明は、石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面において、表面から深さ0.01mm～1mmの領域が、5～90体積%のシリカの結晶質粒子と、該シリカの結晶質粒子間に少なくとも非晶質相を有してなることを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボである。シリカの結晶質粒子が、50～54重量%の酸素を含有するクリストバライトであり、最大粒径が、0.5mm以下であることが好ましい。

【0010】また、シリカの結晶質粒子と金属アルコキシドを含む溶液との混合液を石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面に塗布し、これを乾燥後焼成することを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボの製造方法であり、石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接するルツボ内側表面を800～1700℃に加熱し、該ルツボ内側表面を溶解させず軟化させた状態で、シリカの結晶質粒子をルツボ内側表面に押し付け、該ルツボ内面にシリカの結晶質粒子を埋め込み付着させることを特徴とするシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボの製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】シリコン単結晶を長時間引き上げるためには、溶融シリコンとの接触による石英ガラスルツボの内側表面の溶解を一定にして、均質な内側表面に保持することが重要である。しかしながら、石英ガラスは、シリコン単結晶を引き上げる温度領域では、本来ガラス相としては安定ではなく、熱力学的にはクリストバライト相またはトリディマイト相が安定である。したがって、石英ガラス中の不純物を皆無にしても、石英ガラス表面の結晶化は本質的に避けられない。石英ガラスの結晶化は、ガラス内部よりも、界面エネルギーが大きく、物質拡散が頻繁な、融液との界面で起こりやすい。

【0013】石英ガラスの結晶相は、石英ガラス表面で斑点状に形成されるが、その形成は、核生成と成長に分けて考えることができる。即ち、石英ガラス表面の斑点の個数が核発生量に、斑点の大きさの変化が核成長速度に相当する。そして、各種表面状態の石英ガラスのシリコン融液への浸漬実験から、融液に浸漬した石英ガラス表面には、浸漬前あるいは浸漬直後の一時期に石英ガラスの結晶相の核が生成し、その後、浸漬時間に比例して成長すること、石英ガラス表面に形成した石英ガラスの結晶相の斑点は浸漬時間に応じた大きさを示し、同一組成の石英ガラスでは核成長速度は一定であることが判明した。これは、石英ガラス表面で一時期に核生成が起こった後は、新たな核生成は起こらず、核成長のみで石英ガラスの結晶相の総量が増加する機構であることを示している。そして、石英ガラスの表面状態により、石英ガラスの結晶相の核生成は大きく影響を受ける。つまり、石英ガラス表面での核生成量を制御すれば、単結晶引き上げ操作中のルツボに形成される石英ガラスの結晶相の総量を増減させることができる。

【0014】石英ガラスの結晶相の核形成は、石英ガラス表面での表面エネルギーまたは界面エネルギーの変化が大きい部位で起こりやすい。具体的には、不純物粒子が吸着した部分や構造欠陥のある部分などである。結晶核が生成すると、そこから核成長がおこるので、結晶核を多く設けることが、早期にガラス表面全面を結晶質にするのに効果的である。

【0015】本発明は、石英ガラスルツボ内側表面にシリカの結晶質粒子の核を植種し、石英ガラスの結晶相の核生成部位を意識的に均一にしかも密度高く作ることで、ルツボ表面がシリコン融液と接触したときに石英ガラス表面で形成する石英ガラスの結晶相が短時間でルツボ表面を覆いつくすようにし、長時間使用してもシリコン融液への石英ガラスルツボ表面の溶解速度の違いによる表面荒れがなく、切片の剥離が少ない石英ルツボとしたものである。

【0016】上記シリカの結晶質粒子は、ルツボの内側表面から深さ0.01mm～1mmの領域に分布させ、この範囲でのシリカの結晶質粒子の体積は、5～90%

にする。5%より少ないと生成核の密度が少ないため効果がなく、90%より大きいと効果は変わらないものの結晶質粒子が脱離しやすくなる。深さ0.01mm～1mmの領域とするのは、シリコン単結晶引き上げ用石英ルツボの内側表面に生成するシリカの結晶相の厚さが、通常、0.01mm～1mmなので、この範囲での核生成と成長に着目すればよいためである。0.1mmより薄いと結晶相が早期に消失し、本発明の作用効果を十分に発現できず、1mmを超えても本発明の作用効果は飽和し、不経済である。

【0017】シリカの結晶質粒子間是非晶質相で埋めるのが好ましい。シリカの結晶相は、クォーツ、トリディマイト、クリストバライト等が知られていて、それぞれ熱膨張係数が異なる。また、これら結晶相は、加熱により変態し、体積変化を伴う。クォーツは、570℃で変態し、トリディマイトは、160℃と106℃で、変位型転位することが知られている。低温型クォーツは、比重2.65なのに対し、高温型は、比重2.49で、変態に際し、体積変化を伴う。また、クリストバライトでも、高温型と低温型があり、200～300℃に変態温度があるが、この温度を加熱時または冷却時に通過すると約3.7%の体積変化によって結晶にクラックが生じ、表面が剥離する場合がある。シリカの結晶質粒子間の非晶質相は、結晶質粒子の体積変化を吸収し緩衝する効果があるため、熱によるルツボ内側表面の性状変化を極小にすることができる。シリカの結晶質粒子は、ルツボ使用中に表面から脱離しないことが必要である。常温からシリコンを溶解する温度まで、シリカの結晶質粒子はルツボ内側表面に維持され、シリコン融液と接触した時、シリカの結晶質粒子を核に核生成、成長が促進されることが重要である。

【0018】石英ガラスがシリコン融液と接触して結晶化する場合、生成する結晶相は、ほとんどの場合クリストバライト相である。したがって、結晶核は初めからクリストバライトであることが好ましい。シリカの結晶相のうち、酸素の含有量が50～54重量%とSiO₂の化学量論組成に近いものは、結晶粒が数μm以上で白色を呈し、表面も平滑であり、シリコン融液に対して耐久性が高いことが実験で確認された。これに対して、酸素含有量が50重量%未満のSiO₂の化学量論組成より酸素が少ないものは、1μm以下の微結晶粒で茶褐色を呈し、シリコン融液中に離脱あるいは溶解しやすいことがわかった。したがってシリカの結晶質粒子は、酸素50～54重量%含有するクリストバライトであることが好ましい。また、シリカの結晶質粒子は、結晶核となるものであるため、核の密度を高めるためにも均一に核を生成させるためにも、できるだけ細粒であるほうが効果的であり、シリカの結晶質粒子の最大粒径は、0.5mm以下であることが望ましく、これより粗粒だと核密度を上げる作用と核生成を均一にする作用が発揮しにく

い。

【0019】このようなシリコン単結晶引き上げ用石英ルツボは、シリカの結晶質粒子と金属アルコキシドを含む液との混合液を石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接する内面に塗布し、これを乾燥後焼成し、シリカの結晶質粒子を石英ガラスルツボ内面に密着性良く付着させることで製造できる。あるいは、石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液に接する内面を800～1700℃に加熱し、内表面を溶融させず軟化させた状態で、シリカの結晶質粒子を押し付け、シリカの結晶質粒子を石英ガラスルツボ内面に埋め込み付着させることで製造できる。

【0020】金属アルコキシドを使ってシリカガラスを合成する方法は、ゾルゲル法と呼ばれるが、本発明ではゾルの調整時にシリカの結晶質粒子を混合する点に特徴がある。シリカの結晶質粒子には、石英(quartz)、クリストバライト(cristobalite)、トリディマイト(tridymite)等の各粒子が安定に存在するが、1000℃程度の熱処理でガラスから簡単に生成する結晶質粒子としては、クリストバライトが一般的である。クリストバライト粒子は、例えば高純度石英ガラスを乳鉢等で0.5mm以下に粉碎し、大気中またはアルゴン雰囲気下で、電気炉で1300℃10時間焼成後、再度乳鉢等で0.5mm以下に粉碎することで製造できる。このとき、石英ガラス原料はSiO₂含有量が99.9%より高い高純度なものを原料とし、粉碎も不純物の混入のないよう留意する。ゾルゲル法では、まず液体中に非常に微細なコロイド粒子が懸濁した状態にあるゾルを作り、これにシリカの結晶質粒子を混合し、石英ガラスルツボの内側表面に塗布する。ゾルの粘度は、2cP～20cP程度が塗布しやすく一定の膜厚が得られて適当である。シリカの結晶質粒子の混合量は、ゾル中の10～50重量%になるように混合するのが適当である。これを室温で10分程度乾燥しコロイド粒子を凝集させ流動性の消失したゲルとした後、100～150℃程度で10～60分加熱により溶媒を蒸発させ、さらに500～700℃の高温で60～120分加熱、焼結することにより非晶質な石英ガラスで結合されたシリカの結晶質粒子を含む厚さ0.01～1mmの塗膜を作る。金属アルコキシドを原料とする場合には、99.99重量%より高純度のシリコンアルコキシドまたはシリコンメトキシドが好ましく、塗布しやすいようにアルコールや水で粘度調整しておくといよい。結晶核となるクリストバライトの微粒子は、より細かい方が少量の添加でも結晶化させる効果が大きくなり、ルツボ使用時のシリコン融液と接触した場合に、より低温短時間で石英ガラスルツボ内側表面が全面結晶化される。この方法で製造されたルツボは、使用前にたとえば1300℃程度の高温で、アルゴン等の不活性雰囲気下で焼成すると粒子の密着性も上がり、好ましい。被覆す

るルツボ本体は、従来使用されている石英ガラスルツボを使用できる。ルツボ本体は、必ずしも高純度な高級品である必要はなく、融液中に不純物として溶出しなければ廉価な天然石英から製造されるルツボも使用できる。

【0021】第二の方法は、石英ガラスルツボの少なくともシリコン融液と接する内側表面を800～1700℃に加熱し、該ルツボ内側表面を溶融させずに軟化させた状態で、シリカの結晶質粒子をルツボ内側表面に押しつけ、該ルツボ内面に埋め込み付着させる方法である。これは、石英ガラスの高温での軟化現象を利用したものである。石英ガラスの融点は、高純度なものでは、1700℃程度であるが、必ずしも融点直下まで加熱しなくてもよい。800℃程度でも粘性を持つ。付着させる時は、シリカの結晶質粒子の核生成効果を最大限に発揮させるため、シリカの結晶質粒子が、再結晶したり溶解したりすることを避ける必要があり、1700℃以下の温度で、できるだけ迅速に行う。付着させるシリカ結晶質粒子は、最大粒径が0.5mm以下のものが好ましく、付着させる量は、シリカ結晶質粒子同士が重ならず、ルツボ内側表面を5～90%覆う程度が好ましい。埋め込み量は、シリカ結晶質粒子が半分以上埋め込まれる程度が好適で、シリコン溶解時に、脱離しないことが重要である。シリカ結晶質粒子を付着させるルツボ本体は、従来使用されている高純度で気泡の少ない石英ガラスルツボを使用できる。

【0022】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を示す。

【0023】使用した石英ガラスルツボは、高純度合成石英粉から製造した口径558.8mmのルツボであり、ルツボ内側表面の石英ガラスの組成は、表面から200μmの厚みの範囲において、Al、Ca、Cu、Fe、Na、K、Li、Mg、Mn、Tiの各元素の含有率が何れも0.01wt%以下で、OH濃度が50ppmであった。

【0024】このルツボの内側表面に対して、表1に示すような処理を施した。クリストバライト粒子は、上記石英ガラスルツボを100μm(0.1mm)以下に粉碎し、高純度アルミナルツボに入れ、アルゴン雰囲気中で1400℃5時間焼成し、これを粉碎したものを使用した。この粉末のX線回折法による解析で、クリストバライトであることを確認した。石英(クォーツ)および

石英ガラスは、高純度化学(株)製試薬を使った。ゾルゲル法は、テトラメチルオルソシリケート253重量部に、水240重量部、メタノール53重量部、及びシリカの結晶質粒子を所定量添加攪拌し、石英ガラスルツボ内側表面に塗布した。塗布後、約10分間室温で乾燥し、120℃で30分保持した。さらに加熱炉で600℃にて60分焼成したものを使用した。軟化埋込は、上記石英ガラスルツボを上向きにし、アルゴン雰囲気下1500℃で10分加熱後、内側表面にクリストバライトの微粒子を約2mm厚に散布し、直ちに口径450mmの石英ガラスルツボの外側表面で上から総重量100kgで押し付けた。冷却後、石英ガラスルツボの内側の埋め込まれなかったり、密着性の弱いクリストバライト微粒子を取り除いた。

【0025】これらのルツボに粒状多結晶シリコンを5kg充填し、加熱溶解させた時の石英ガラスルツボの内側表面に形成される石英ガラスの結晶相(斑点状クリストバライト)の経時変化を調べた。クリストバライトは、融液との接触時間に比例してその径が大きくなっていった。

【0026】表1は、シリコン融液がルツボ内側表面に接触してから5時間後および20時間後のクリストバライトの形成状態を解析した結果である。生成した結晶の核の数は、結晶化が進むと斑点状のクリストバライトが交差し、必ずしも正確な測定ができなくなるので、ここでは面積占有率を比較した。核の生成量が増えたと面積占有率も増加する。ここで、面積占有率とは、1cm²の石英ガラス表面に占める結晶相(クリストバライト)の割合であり、光学顕微鏡で観察し、解析することで比較できる。結晶化した部分は、茶色～白色を呈し、光学顕微鏡下では光の反射がみられるので容易に区別できる。使用後ルツボの内側表面Raと面積占有率の評価は、シリコン融液と接触し、一定時間後、シリコン単結晶引き上げを行って、シリコン融液と接触しなくなった部分を冷却後解析したものである。塗布した粒子の存在領域は、石英ガラスルツボ内側表面にシリカの結晶質粒子がゾルゲル法によって塗布、または軟化埋込された領域の表面からの深さである。

【0027】

【表1】

| | 石英ガラスルツボの性状 | | | | | | 5時間融液浸漬後 | | 20時間融液浸漬後 | |
|------|-------------|----------|----------|-----|----------|----------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | 結晶核植種条件 | | | | | 内面粗度 Ra(mm) | 内面粗度 Ra(mm) | クリストバライト 占有率(%) | 内面粗度 Ra(mm) | クリストバライト 占有率(%) |
| | 形成方法 | 添加粒子 | 最大粒径(mm) | 体積% | 存在領域(mm) | | | | | |
| 実施例1 | ゾルゲル | 石英 | 0.1 | 10 | 0.3 | 0.8 | 1.5 | 91 | 2.0 | 100 |
| 実施例2 | ゾルゲル | クリストバライト | 0.1 | 7 | 0.3 | 1.0 | 1.4 | 92 | 1.7 | 100 |
| 実施例3 | ゾルゲル | クリストバライト | 0.05 | 75 | 0.2 | 0.09 | 0.7 | 95 | 1.3 | 100 |
| 実施例4 | 軟化埋込 | クリストバライト | 0.2 | 66 | 0.5 | 0.9 | 1.7 | 93 | 1.9 | 100 |
| 実施例5 | 軟化埋込 | クリストバライト | 0.4 | 25 | 0.5 | 1.4 | 1.9 | 92 | 1.9 | 100 |
| 実施例6 | ゾルゲル | クリストバライト | 0.01 | 83 | 0.08 | 0.1 | 0.1 | 98 | 0.4 | 100 |
| 実施例7 | ゾルゲル | クリストバライト | 0.6 | 23 | 0.8 | 1.6 | 1.9 | 91 | 2.3 | 100 |
| 比較例1 | なし | なし | — | — | 0 | 0.01 | 1.1 | 46 | 3.9 | 89 |
| 比較例2 | ゾルゲル | なし | — | — | 0 | 0.01 | 1.9 | 42 | 3.8 | 91 |
| 比較例3 | ゾルゲル | 石英 | 1.1 | 92 | 2.2 | 2.0 | 2.5 | 31 | 4.0 | 87 |
| 比較例4 | 軟化埋込 | 石英ガラス | 0.6 | 88 | 0.8 | 2.7 | 2.9 | 77 | 4.4 | 94 |
| 比較例5 | ゾルゲル | クリストバライト | 0.1 | 2 | 0.3 | 0.5 | 1.7 | 71 | 3.5 | 96 |

【0028】表1に示したように、本発明の実施例であるルツボでは、形成されたクリストバライトの5時間後の面積占有率は何れも90%以上となり、比較例に比べて核生成が著しく促進されていることが判る。このため、早期にクリストバライトで内側表面が覆い尽くされたルツボでは、20時間後の表面粗さRa値の変化が少なく、長時間シリコン融液と接触しても不均一な溶損が起こっていないことを示している。シリコン融液と接触している石英ルツボ内側表面の表面粗さは、現状では使用

中に直接測定することがむずかしいが、シリコン単結晶を引き上げ、シリコン融液が少なくなつて接触しなくなった部分を、冷却後観測比較することで、本発明の効果が上記のように確認できる。

【0029】比較例の3および4では、塗布した粒子の剥離も見られ、使用後のルツボ内面の荒れが激しくなつた。比較例2は、シリカの結晶質粒子をいれず、ゾルゲルコーティングだけ施した例であるが、何も処理しない比較例1とほとんど同様の結果となった。比較例5では、クリストバライト粒子が少なく、結晶の面積占有率が上がらず、クリストバライト粒子の塗布効果が十分み

られなかった。

【0030】また、これらのルツボを用いて、実際に8インチ径のシリコン単結晶の引上げを行つたところ、実施例のルツボでは、シリコン単結晶の引上げ完了までクリストバライトのルツボからの脱離は観察されず、全て良好な単結晶インゴットとして引上げられた。しかしながら、比較例のルツボでは、引上げ操作中にクリストバライトの部分的な脱離が観察され、この脱離したクリストバライトが融液上を浮遊してシリコン単結晶に付着して、多結晶化が生じ、良好なシリコン単結晶として引上げられないものが頻発した。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、シリコン融液との接触による石英ガラスの結晶相の形成を促進し、ルツボ内側表面の均一な溶解により、従来のルツボよりも長時間の使用に耐えるシリコン単結晶引上げ用石英ルツボが提供できる。その結果、引上げに時間のかかる大口径長尺のシリコン単結晶をも歩留り良く引上げることが可能となり、従来に比べ安価な製造コストでシリコン単結晶を製造できるという工業的に有利な効果を有する。